

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196184

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 2000-006813

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.01.2000

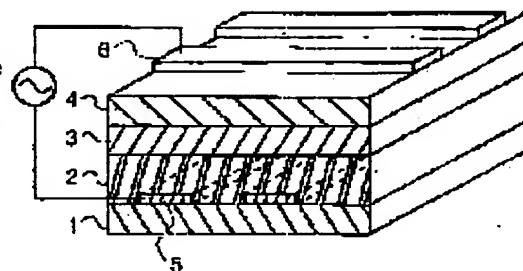
(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO

(54) DIELECTRIC THICK FILM FOR INORGANIC EL AND INORGANIC EL ELEMENT AND DIELECTRIC THICK FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a dielectric thick film and a thick film for an inorganic EL which can grow into large area at low cost without using an expensive substrate, such as quarts and further has a high reactivity not containing detrimental lead, and to provide an inorganic EL element using the dielectric thick film and a thick film for an inorganic EL.

SOLUTION: The dielectric thick film for inorganic EL formed on the substrate, the dielectric thick film and the inorganic EL element using the dielectric thick film comprising a dielectric material which does not contain a lead element substantially.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

An English translation of [0025] in JP2001196184A

[0025] (B) Tungsten bronze die materials: SBN (strontium barium niobate), $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$, and $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$, SrNb_2O_6 , and $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, and $\text{Sr}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$, and $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ (R:Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{TiNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, and $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ etc. -- tungsten bronze type oxide etc

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196184

(P2001-196184A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

データベース (参考)

Z 3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-6813(P2000-6813)

(22) 出願日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 3K007 AB00 AB02 AB04 AB06 AB14

AB15 AB18 BA06 CA01 CA02

CA04 CB01 DA04 DA05 DB01

DB02 DC04 EC01 EC02 EC03

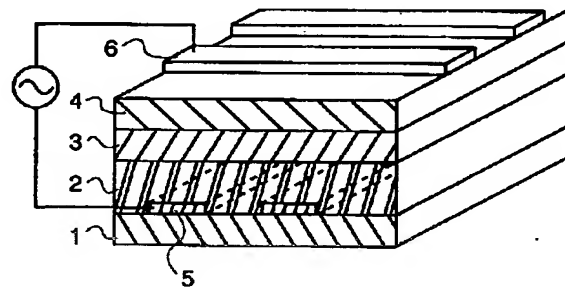
EC04 FA03

(54) 【発明の名称】 無機EL用誘電体厚膜、無機EL素子および誘電体厚膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 石英など高価な基板を用いることなく、さらに反応性が高くかつ有害な鉛を含まず、安価で大面積の形成が可能な誘電体厚膜、無機EL用厚膜を提供し、これを用いた無機EL素子を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、前記誘電体厚膜が鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料により形成されている構成の誘電体厚膜を用いて無機EL素子を得た。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、

前記誘電体厚膜が鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料により形成されている無機EL用誘電体厚膜。

【請求項2】 前記鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料が相転移点を有し、

この相転移点の温度が200～700℃の間である請求項1の無機EL用誘電体厚膜。

【請求項3】 前記鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料がタングステンブロンズ型材料である請求項1または2の無機EL用誘電体厚膜。

【請求項4】 請求項1から3いずれかの無機EL用誘電体厚膜を有する無機EL素子。

【請求項5】 基板上に形成された誘電体厚膜であって、

前記誘電体厚膜が鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料により形成され、

この誘電体材料が相転移点を有し、相転移点の温度が200～700℃の間である誘電体厚膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体厚膜、特に無機EL用に好適に用いられる誘電体厚膜に関するものであり、より詳細には、基板上に形成された厚膜誘電体がクラックや剥離などがなくEL素子等の電子素子に用いると絶縁破壊などが無く安定した素子として機能することが可能な誘電体厚膜および無機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガ添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは図3に示すような薄膜の絶縁層2、4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図3において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZn

S:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。

【0005】これらの課題を解決するための、高純度、高品質の硫化物蛍光体薄膜の製造方法の1つとして、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を600℃以上の高い温度で形成する方法や600℃以上の高い温度でアニールする方法がある。

【0006】しかしこのような方法で硫化物蛍光体薄膜を製造した場合、基板としては高温に耐える基板である必要がある。したがって、液晶ディスプレイ、PDPなどで用いられている青板ガラスを用いることができない。そこで、基板として石英を用いて青色の発光素子が研究されている。しかし、石英基板は高価でありディスプレイなど大面積で用いる用途には適さない。

【0007】また、特開平7-50197号公報には、セラミックス基板を用いることが記されている。さらに絶縁層に厚膜を用いると通常の薄膜2重絶縁構造より格段に安定性が増し、高輝度化、低電圧化が図れることが記されている。厚膜絶縁層を用いて、EL2重絶縁構造で発光させるためには、誘電率の大きな材料を用いる必要がある。厚膜では10μmから50μm程度と薄膜の絶縁膜より100倍から5000倍の膜厚で用いる。EL素子は通常200V程度の交流駆動を行い発光を得ている。薄膜絶縁層に比べ厚膜絶縁層は、高電圧での絶縁耐圧が非常に高いことが、最大のメリットである。

【0008】ここで、例えば、基板として、アルミナ基板を用い、ニオブ酸鉛系のペーストを用いて、スクリーン印刷し、900℃で焼結させて、厚膜を得る方法について検討してみる。

【0009】鉛系厚膜は一般に低温焼成が可能であり緻密な厚膜を得やすい。しかし、一方、基板との反応性が高く、基板の種類、焼成条件を詳細に選ばなくては、実現できない。基板として、アルミナを用いた場合、900℃程度でPbを含む材料が反応する。緻密化するに

【0010】2重絶縁構造のELにおいて、厚膜絶縁層に100V程度の高電圧が印加されるため、密度の上がない緻密化の不十分な厚膜では、絶縁破壊を起こし、EL素子の構成が不可能になる。また、厚膜の緻密化が不十分であると厚膜表面に凹凸ができ、表面を研磨したとしても研磨面にボアが露出し凹凸は避けられな

い。厚膜の上には、5000Å程度の蛍光体薄膜が形成されるが、厚膜に凹凸があると、蛍光体薄膜が均一に形成されず、蛍光体薄膜が絶縁破壊を起こし、やはりEL素子の構成が不可能になる。

【0011】基板上に絶縁膜を600℃以上の高温において形成する場合、薄膜においては、J. A. P. 76(12)、45, 7833(1994)やA. P. L. 59(20)、11, 2524(1991)に述べられているように、膜面内に非常に大きな二次元応力が発生することが指摘されている。応力発生的主要原因は、下地である基板とその上に形成する材料の物性の違い、特に熱膨張係数差による。厚膜の場合も全く同じで、基板であるアルミナの熱膨張係数は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と一般に厚膜誘電体材料に対して著しく小さいので、高温での厚膜形成後、室温までの冷却過程で、厚膜中に引っ張り応力が残り、厚膜中のクラック、剥離、基板のそりが発生してしまう。

【0012】以上述べたように、EL素子用の厚膜絶縁層では、厚膜の密度を上げることと、厚膜の応力を減少させることが必要である。

【0013】さらに、近年、鉛を含む廃棄物は、環境に深刻な影響を与えることが判明し、早急に工業製品から鉛を全廃する必要がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、石英など高価な基板を用いることなく、さらに反応性が高くかつ有害な鉛を含まず、安価で大面積の素子形成が可能な誘電体厚膜、無機EL用厚膜、これを用いた無機EL素子を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(5)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、前記誘電体厚膜が鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料により形成されている無機EL用誘電体厚膜。

(2) 前記鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料が相転移点を有し、この相転移点の温度が200～700℃の間である上記(1)の無機EL用誘電体厚膜。

(3) 前記鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料がタングステンブロンズ型材料である上記(1)または(2)の無機EL用誘電体厚膜。

(4) 請求項1から3いずれかの無機EL用誘電体厚膜を有する無機EL素子。

(5) 基板上に形成された誘電体厚膜であって、前記誘電体厚膜が鉛元素を実質的に含有しない誘電体材料により形成され、この誘電体材料が相転移点を有し、相転移点の温度が200～700℃の間である誘電体厚膜。

【0016】

【作用】本発明の誘電体厚膜は、厚膜を密度が上げられ

るように、高温で焼結形成する。そのために、反応性の激しいPbを含まない材料を用いることが特徴である。一般にPbを含まないセラミックス材料は、基板との反応性が少ない代わりに、低温での焼結性が悪く、高温での焼結、厚膜形成を行う。

【0017】厚膜焼結形成温度が上がると、基板と厚膜材料とは、熱収縮係数が異なるため、焼結形成温度から室温まで冷却する過程で厚膜の面内に二次元引っ張り応力が発生する。温度差があればあるほどこの応力は大きくなる。この応力はGPaオーダーにも達し、もはや基板上の厚膜が維持できなくなる。すなわち、クラック、剥離、そりが生じてしまう。本発明では、高温での焼結、厚膜形成を行うため、より激しいクラック、剥離、そりが生じる。したがって、基板上の厚膜形態を保つためには、冷却過程での何らかの応力緩和を行わなくてはならない。

【0018】そこで、本発明では、厚膜材料として焼結形成温度から室温までの間に相転移を有する材料を用いる。相転移点では、厚膜材料の結晶系が変化するため、相転移点で厚膜の二次元面内に応力が入っている場合、それを緩和するように結晶転移、変形し、その温度での応力がほぼゼロになる。したがって、室温に冷却したときの残留応力が大幅に減少し、クラック、剥離、その発生を防止することができる。

【0019】厚膜の材料としては、焼結形成温度から室温までの間に相転移を有し、基板材料と反応性の激しいPbを含まず、さらに比較的誘電率の大きな材料でなくてはならない。これらを満足する材料としては、タングステンブロンズ系の誘電体材料が好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の誘電体厚膜は、基板上に形成された誘電体厚膜であって、好ましくは無機EL素子に用いられ、前記誘電体厚膜が実質的に鉛元素を含有しない誘電体材料により形成されているものである。ここで、実質的に鉛元素を含有しないとは、鉛元素の含有量が厚膜中の全成分に対し、Pb換算で5000ppm以下、特に500ppm以下であることをいう。

【0021】また、好ましくはこの誘電体厚膜は、2重絶縁層型EL素子に用いる絶縁層厚膜であって、少なくとも、基板上に電極パターン有し、その上に厚膜を有する構造、または、基板上に内部に電極を有した厚膜を有する構造である。基板、電極、厚膜のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、などの中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0022】厚膜材料としては、上述の効果をj得るため、Pbを実質的に含まず、焼結形成温度から室温までの間に相転移を有する材料を用いる。好ましくは、相転

移温度が200～700℃、より好ましくは300～600℃、特に厚膜焼成温度と室温の中間がよい。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。また、相転移を有する材料と有しない材料の混合物でもよい。

【0023】具体的には、例えば以下の材料、および以下の材料の2種以上の混合物が好適である。

【0024】(A) ペロブスカイト型材料: NaNbO_3 、 KNbO_3 、 NaTaO_3 、 KTaO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaZrO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、 CdZrO_3 、 CdHfO_3 、 SrSnO_3 、 LaAlO_3 、 BiFeO_3 、Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、さらには金属元素を3種以上含有する複合ペロブスカイト化合物、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0025】(B) タングステンブロンズ型材料: SBN (ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AgNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{RbNb}_2\text{O}_{11}$ 、 SrNb_2O_6 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_2\text{LiNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ 、 $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{K}_2\text{RNb}_2\text{O}_{11}$ (R: Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho)、 $\text{K}_2\text{BiNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_2\text{TlNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_2\text{O}_{11}$ 、等のタングステンブロンズ型酸化物など。

【0026】(C) YMnO_3 系材料: 希土類元素 (Sc および Y を含む) と Mn と O とを含み、六方晶系 YMnO_3 構造をもつ酸化物など。例えば、 YMnO_3 、 HoMnO_3 等。

【0027】これらの多くは、相転移点を室温以上に持ち、強誘電体である。以下、これらの材料について説明する。

【0028】(A) ペロブスカイト型材料のうち、 BaTiO_3 や Sr 系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 ABO_3 で表される。ここで、A および B は各々陽イオンを表す。A は Ca、Ba、Sr、K、Na、Li、La および Cd から選ばれた1種以上であることが好ましく、B は Ti、Zr、Ta および Nb から選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0029】こうしたペロブスカイト型化合物における比率 A/B は、好ましくは 0.8～1.3 であり、より好ましくは 0.9～1.2 である。

【0030】A/B をこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/B が 0.8 未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、また A/B が 1.3 をこえると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。

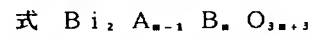
【0031】このような A/B は、成膜条件を制御する

ことによって実現する。また、 ABO_3 における O の比率は、3 に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、x の値は、通常、2.7～3.3 程度である。なお、A/B は、蛍光 X 線分析法から求めることができる。

【0032】本発明で用いる ABO_3 型のペロブスカイト化合物としては、 $\text{A}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 、 A_xBO_3 、 $\text{A}(\text{B}'_{0.67}\text{B}''_{0.33})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}'_{0.33}\text{B}''_{0.67})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{1+}\text{B}_{0.5}^{2+})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{2+}\text{B}_{0.5}^{3+})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{3+}\text{B}_{0.5}^{4+})\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}(\text{B}_{0.5}^{2+}\text{B}_{0.5}^{4+})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.25}^{1+}\text{B}_{0.75}^{2+})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{2+}\text{B}_{0.5}^{3+})\text{O}_{2.75}$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{2+}\text{B}_{0.5}^{3+})\text{O}_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0033】具体的には、 NaNbO_3 、 KNbO_3 、 NaTaO_3 、 KTaO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaZrO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、 CdZrO_3 、 CdHfO_3 、 SrSnO_3 、 LaAlO_3 、 BiFeO_3 、Bi 系ペロブスカイト化合物などおよびこれらの固溶体等である。

【0034】また、層状ペロブスカイト化合物のうち Bi 系層状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、m は 1～5 の整数、A は、Bi、Ca、Sr、Ba、Na、K および希土類元素 (Sc および Y を含む) のいずれかであり、B は、Ti、Ta および Nb のいずれかである。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0035】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、相転移温度が 200℃ 以上でかつ誘電率が高いものが好ましく NaNbO_3 、 KNbO_3 、 KTaO_3 、 CdHfO_3 、 CdZrO_3 、 BiFeO_3 、Bi 系ペロブスカイト化合物などであり、より好ましいものは CdHfO_3 である。

【0036】(B) タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集の Landolt-Bornstein Vol. 16 記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。タングステンブロンズ型材料は、一般に化学式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{11}$ で表される。ここで、A および B は各々陽イオンを表す。A は Mg、Ca、Ba、Sr、K、Na、Li、Rb、Tl、Bi、希土類および Cd から選ばれた1種以上であることが好ましく、B は Ti、Zr、Ta、Nb、Mo、W、Fe および Ni から選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0037】こうしたタングステンブロンズ型化合物に

おける比率O/Bは、15/5に限定されるものではない。タングステンブロンズ材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したタングステンブロンズ構造を組むものがあるので、比率O/Bにおいては、通常、2.6~3.4程度である。

【0038】具体的にはSBN（ニオブ酸ストロンチウムバリウム）、 $Ba_2KNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2LiNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2AgNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2RbNb_3O_{15}$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $Sr_2NaNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2LiNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2KNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2RbNb_3O_{15}$ 、 $Ba_3Nb_{10}O_{28}$ 、 $Bi_3Nd_{17}O_{47}$ 、 $K_3Li_2Nb_3O_{15}$ 、 $K_3RbNb_3O_{15}$ （R:Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho）、 $K_2BiNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2TiNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2NaNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2KNb_3O_{15}$ 等のタングステンブロンズ型酸化物などおよびこれらの固溶体等が好ましく、特に、SBN〔 $(Ba, Sr)Nb_2O_6$ 〕や $Ba_2KNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2LiNb_3O_{15}$ 、 $Ba_2AgNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2NaNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2LiNb_3O_{15}$ 、 $Sr_2KNb_3O_{15}$ が好ましい。

【0039】(c) $YMnO_3$ 系材料は、化学式 $RMnO_3$ で表せる。Rは希土類元素（ScおよびYを含む）から選ばれた1種以上であることが好ましい。 $YMnO_3$ 系材料における比率R/Mnは、好ましくは0.8~1.2であり、より好ましくは0.9~1.1である。このような範囲にすることにより、絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、強誘電特性を改善することができる。これに対し、比率R/Mnが0.8未満、1.2をこえる範囲では、結晶性が低下する傾向がある。また特に、比率R/Mnが1.2をこえる範囲では、強誘電性が得られず、常誘電的特性になる傾向があり、分極を利用した素子への応用が不可能になってくることがある。このようなR/Mnは、成膜条件を制御することによって実現する。なお、R/Mnは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0040】本発明に用いることが好ましい $YMnO_3$ 系材料は、結晶構造が六方晶系のものである。 $YMnO_3$ 系材料は、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものとが存在する。相転移の効果を得るためには、六方晶系の結晶材料が好ましい。具体的には、組成が実質的に $YMnO_3$ 、 $HoMnO_3$ 、 $ErMnO_3$ 、 $YbMnO_3$ 、 $TmMnO_3$ 、 $LuMnO_3$ であるものか、これらの固溶体などである。

【0041】絶縁層厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot cm$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 10000$ 程度である。膜厚としては、5~50 μm が好ましく、10~30 μm が特に好ましい。

【0042】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、10~50 μm 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0043】印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適宜に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0044】得られた厚膜表面は、凹凸や穴が1 μm 以上と大きい場合、必要に応じ、研磨または、平坦化層をその上に形成して、平坦性を向上させることが好ましい。

【0045】本発明の誘電体厚膜を用い、以下の構成により図1、2のようなEL（エレクトロルミネッセンス）素子を得ることができる。

【0046】図1、2は本発明の無機EL素子の構造を示す一部断面斜視図である。図1において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に厚膜の第1の絶縁層（誘電体層）2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層（誘電体層）4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0047】図2は、図1における下部電極5を第1の絶縁層中に形成した例を示した図である。その他の構成は図1と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。図1の構成とするか、図2の構成とするかは、構成膜の形成プロセスや、要求される特性などに依りて適宜決めればよい。

【0048】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、およびEL発光層の形成温度、EL素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が600℃以上、好ましくは700℃以上、特に800℃以上の基板を用い、その上に形成されるEL素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ（ Al_2O_3 ）、フォステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）、ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）、ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、ベリリア（ BeO ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化シリコン（ SiN ）、炭化シリコン（ $SiC + BeO$ ）等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも1000℃程度以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0049】また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基

板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【0050】電極層は、少なくとも基板側または厚膜内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0051】また、他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極としてもよい。この場合、 ZnO 、 ITO などの透明電極を用いることが特に好ましい。 ITO は、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、 O 量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、 $1\sim 20\text{wt}\%$ 、さらには $5\sim 12\text{wt}\%$ が好ましい。また、 IZO での In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、 $12\sim 32\text{wt}\%$ 程度である。

【0052】また、電極層は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン($p-Si$)であっても、アモルファス($a-Si$)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0053】電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、 B 、 P 、 As 、 Sb 、 Al 等が挙げられ、これらのなかでも、特に B 、 P 、 As 、 Sb および Al が好ましい。ドーパントの濃度としては $0.001\sim 5\text{at}\%$ 程度が好ましい。

【0054】これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、 CVD 法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0055】電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に $0.003\sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50\sim 2000\text{nm}$ 、特に $100\sim 1000\text{nm}$ 程度である。

【0056】無機 EL (エレクトロルミネッセンス)素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、 ZnS 、 $Mn/CdSSe$ 等、緑色発光を得る材料として、 $ZnS:TbOF$ 、 $ZnS:Tb$ 等、青色発光を得るための材料として、 $SrS:Ce$ 、($SrS:Ce/ZnS$) n 、 $CaCa_2S_4:Ce$ 、 $SrGa_2S_4:Ce$ 等を挙げることができる。また、白色発光

を得るものとして、 $SrS:Ce/ZnS:Mn$ 等が知られている。

【0057】本発明では、このような EL 素子の蛍光薄膜に用いられる材料として、II族-硫黄化合物、II族-II族-硫黄化合物または希土類硫化物とは、主に SrS に代表されるII-S系化合物または、主に $SrGa_2S_4$ に代表されるII-III $_2$ - S_4 系化合物(II= Zn 、 Cd 、 Cu 、 Mg 、 Be 、 Sr 、 Ba 、希土類、III= B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl)または、 Y_2S_3 などの希土類硫化物、およびこれらの化合物を用いた複数成分の組み合わせの混晶または混合化合物が好ましい。

【0058】これらの化合物の組成比は厳密に上記した値をとるのではなく、それぞれの元素に関してある程度の固溶限を有している。従って、その範囲の組成比であればよい。

【0059】通常、 EL 蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、 Ce 、 Eu などの希土類、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Bi 、 Ag などを金属または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるように原料の組成を調整する。

【0060】これらの材料で EL 蛍光体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、 CVD 法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。

【0061】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは $100\sim 1000\text{nm}$ 、特に $150\sim 700\text{nm}$ 程度である。

【0062】高輝度の硫化物蛍光体薄膜を得るために、必要に応じて、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を 600°C 以上の高い温度で形成したり、 600°C 以上の高い温度でアニールすることが好ましい。特に高輝度の青色蛍光体を得るためには、高温プロセスが有効である。本発明の無機 EL 用誘電体厚膜はこのような高温プロセスに耐えることができる。

【0063】 EL 素子は、上記電極層と蛍光薄膜(発光層)との間に、絶縁層を有する。絶縁層の構成材料としては、例えば酸化シリコン(SiO_2)、窒化シリコン(SiN)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、チタン酸鉛($PbTiO_3$)、 PZT 、ジルコニア(ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド($SiON$)、アルミナ(Al_2O_3)、ニオブ酸鉛、 $PMN-PT$ 系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、 CVD 法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚として

は、好ましくは50~1000nm、特に100~500nm程度である。

【0064】また、必要により絶縁層を形成した後、さらに他の材料を用いて絶縁層を2重に形成してもよい。

【0065】さらにこの絶縁層上には、電極層が形成される。電極層材料はすでに述べた電極材料が好ましい。

【0066】このような方法により、本発明の誘電体厚膜を用い、無機EL素子を構成することができる。蛍光体薄膜の高温プロセスが可能になるため、従来輝度が不足していた青色蛍光体の特性を大幅に向上できるため、フルカラーのELディスプレイが実現可能となる。さらに、本発明では、高密度でクラックの無い絶縁厚膜が得られるので、EL素子の絶縁破壊が起こりにくく、通常の薄膜2重絶縁構造より格段に安定性が増し、高輝度化、低電圧化が図れる。

【0067】以上述べたように、本発明の誘電体厚膜を用いると、石英など高価な基板を用いることなく、さらに反応性が高くかつ有害な鉛を含まず、安価で大面積の形成が可能な誘電体厚膜を提供することができ、無機EL素子の他、厚膜を用いたコンデンサなどの電子デバイスに应用することができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】図1に本発明のEL素子の実施例を説明するための素子構造を示す。基板1としてアルミナ基板を用いた。この基板1上にPd電極ペーストをライン状に、スクリーン印刷し、乾燥させた後、大気中1200℃で15分焼成し、パターン電極5付アルミナ基板1を得た。

【0069】次に、この基板1上に誘電体厚膜2を形成した。原料として、炭酸バリウム、銀、および酸化ニオブを Ba_2AgNbO_6 となるように秤量し、ボールミルで混合粉碎後、800℃で仮焼きした。得られた仮焼物を再びボールミルで混合粉碎して、粒度を最適に調整した。この粉体に、エチルセルロース系のバインダーと α -ターピネオールを溶剤として加え、適当な粘度の誘電体ペーストとした。

【0070】パターン電極付アルミナ基板上に作製した誘電体ペーストを印刷法により焼き上がり膜厚が30 μ mになるようにスクリーン印刷し、乾燥させた後、大気雰囲気1100℃で焼成し、誘電体厚膜(第1の絶縁層)2を得た。

【0071】得られた誘電体厚膜2は、基板1との反応がなく、クラックフリーであった。この誘電体厚膜の誘電率は、約500であり、また、TDA熱測定から相転移温度は、420℃であった。本発明の厚膜は、焼成温度1100℃で緻密化し、室温までの降温中、相転移温度520℃で基板と厚膜の応力が緩和され、室温での残留応力が少なく、そり、クラックの発生が防止できたと

考えられる。

【0072】比較例として、 $BaTiO_3$ 材料を全く同様に行ったところ、厚膜には、クラックおよび剥離が多数発生した。 $BaTiO_3$ は相転移温度が100℃程度と低く、焼成温度からの冷却時に基板と厚膜材料の熱収縮率の違いから応力が蓄積し、クラック、剥離に至ったものと考えられる。

【0073】本発明の Ba_2AgNbO_6 誘電体厚膜の表面をさらに平坦化するため研磨を行い、厚膜膜厚を20 μ mにした。この上に、基板温度を600℃とし、EB蒸着法によりSrS:Ce蛍光体薄膜(発光層)3を0.6 μ m形成した。

【0074】さらに、 SiN_x 絶縁層(第2の絶縁層)4をスパッタリング法によりSrS:Ce蛍光体薄膜上に200nm形成し、この上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極6を形成し、EL素子を完成した。得られた構造のPd電極、ITO透明電極から電極を引き出し、1kHzのパルス幅50 μ sの電界を印加することにより、190cd/m²の発光輝度が再現良く得られ300Vのドライブで全く絶縁破壊は見られなかった。

【0075】【実施例2】実施例1と同様な構造で、 Ba_2AgNbO_6 誘電体にかえて、 $SrBi_4Ti_3O_{13}$ 誘電体厚膜を形成した。

【0076】誘電体厚膜は原料として、炭酸ストロンチウム、酸化ビスマス、酸化チタンおよび焼結助剤を添加し、主成分が $SrBi_4Ti_3O_{13}$ となるように秤量し、ボールミルで混合粉碎後、800℃で仮焼きした。再びは、ボールミルで混合粉碎して、粒度を最適に調整した。この粉体に、エチルセルロース系のバインダーと α -ターピネオールを溶剤として加え、適当な粘度の誘電体ペーストとした。

【0077】パターン電極付アルミナ基板上に作製した誘電体ペーストをドクターブレードにより焼き上がり膜厚が30 μ mになるようにスクリーン印刷し、乾燥させた後、大気雰囲気1100℃で焼成し、誘電体厚膜を得た。

【0078】得られた誘電体厚膜は、基板との反応がなく、クラックフリーであった。この誘電体厚膜の誘電率は、約500であり、また、TDA熱測定から相転移温度は、530℃で相転移が見られた。本発明の厚膜は、焼成温度1100℃で緻密化し、室温までの降温中、相転移温度530℃で基板と厚膜の応力が緩和され、室温での残留応力が少なく、そり、クラックの発生が防止できた。

【0079】実施例1と同様に、誘電体厚膜の表面をさらに平坦化するため研磨を行い、EL素子を作製した。電極に1kHzのパルス幅50 μ sの電界を印加することにより、150cd/m²の発光輝度が再現良く得られ30

0Vのドライブで全く絶縁破壊は見られなかった。

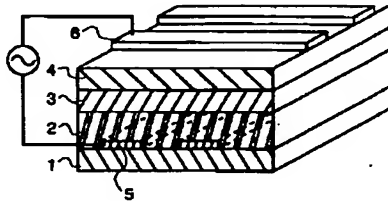
【0080】

【発明の効果】以上から明らかなように、誘電体厚膜は従来の厚膜での問題であった基板との反応、厚膜のクラック、剥離を解決し、蛍光体薄膜形成中に要求される高いプロセス温度に耐えうる厚膜を実現できる。このような厚膜を用いたEL素子は、発光特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、絶縁破壊が全くなく、再現良くEL素子を製造することができ、実用的価値が大きい。

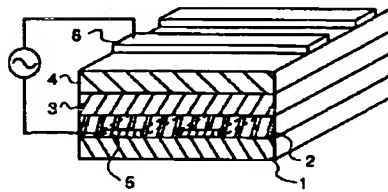
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例であるEL素子構造の概略断面*

【図1】



【図3】



*図である。

【図2】本発明の実施例である他のEL素子構造の概略断面図である。

【図3】従来の2重絶縁層型EL素子構造の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1の絶縁層（誘電体層）
- 3 蛍光体薄膜（発光層）
- 4 第2の絶縁層（誘電体層）
- 5 下部電極
- 6 上部電極（透明電極）